Ueber organische

Phosphorstickstoffverbindungen.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Hermann Wennekes

aus Gouda.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1900.

Ref. Herr Prof. Dr. A. Michaelis

SEINER MUTTER

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Schon in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts wurde die Einwirkung des Ammoniaks auf die Phosphorchloride zum Gegenstand chemischer Untersuchungen gemacht.

So veröffentlichte H. Rose 1832 eine Arbeit über diesen Gegenstand.[1] Er glaubte zwei Verbindungen erhalten zu haben und nannte die eine Phosphorchlorür-Ammoniak, die zweite Phosphorchlorid-Ammoniak. Das Phosphorchlorür-Ammoniak fand er stets von konstanter Zusammensetzung, wenn es vollständig mit Ammoniak gesättigt war, nämlich aus einem Molekül Phosphorchlorür und fünf Molekülen Ammoniak bestehend.

Einige Zeit später[2] beschrieb er ein Zersetzungsprodukt dieses Phosphorchlorür-Ammoniaks, welches sich bei der Erhitzung desselben im Kohlensäurestrom bildete. Obwohl er in diesem Produkt 0,23 % bis 0,69 % Wasserstoff nachwies, glaubte er, dass

---

[1]) Poggendorfer Annalen, 24, 308.
[2]) Poggendorfer Annalen, 28, 530.

die Verbindung nur aus Phosphor und Stickstoff bestände und gab ihr die Formel PN_2. Der Wasserstoff rührte nach seiner Annahme, von etwas aufgenommener Feuchtigkeit her. Die Reaktion erklärte er, wie folgt:

$$5(PCl_3\,5\,NH_3) = 4\,PN_2 + 15\,NH_4Cl + 2\,NH_3 + P + 9\,H.$$

Zu gleicher Zeit beschäftigten sich Liebig und Wöhler mit dieser Verbindung und bestätigten die Formel PN_2.[1] Auch sie wiesen in diesem Phosphorstickstoff ein wenig Chlor und Wasserstoff nach, erklärten dies aber als eine Beimischung von Salmiak, welcher eine chemische Verbindung mit dem Phosphorstickstoff bilde, die nur schwer durch Glühhitze oder mit Wasser zu zerlegen sei.

Sie stellten diese Verbindung dar durch Erhitzen des Phosphorchlorid-Ammoniaks oder durch Überleiten des Dampfes von Phosphorpentachlorid über Salmiak bei dessen Sublimationstemperatur und konstatierten, dass weder Phosphordampf noch Wasserstoffgas entwich. Sie nahmen deshalb die Bildung von Nebenprodukten an.

In der That erhielten sie bei der Behandlung des Reaktionsproduktes von Pentachlorid und Ammoniak mit Wasserdämpfen einen Körper aus Phosphor, Chlor und Stickstoff bestehend, welcher nach ihren Analysen die Zusammensetzung $P_3N_2Cl_5$ hatte. Nach ihrer Meinung war die Reaktion nach folgender Gleichung verlaufen:

$$7\,PCl_5 + 10\,NH_3 = P_3N_2Cl_5 + 4\,PN_2 + 30\,HCl.$$

---

[1]) Annalen für Chemie und Pharm., 11, 139.

Im Jahre 1846 setzte Ch. Gerhardt diese Untersuchungen fort und bewies in einer interessanten Abhandlung:[1] „Recherches sur les combinaisons du phosphore avec l'azote", dass der von Liebig und Wöhler dargestellte Phosphorstickstoff wasserstoffhaltig war. Er konstatierte nämlich bei dem Zusammenschmelzen dieses Körpers mit Kalihydrat die Bildung von phosphorsaurem Kalium und die Entwicklung von Ammoniak. Gerhardt formulierte diese Verbindung als HPN_2 und nannte sie, wegen ihrer Beziehung zur Phosphorsäure, Phospham.

Er nahm an, dass HPN_2 nicht ein Nebenprodukt der Einwirkung des Ammoniaks auf Phosphorpentachlorid sei, sondern aus einer bei dieser Reaktion primär gebildeten Verbindung entstehe, welcher er die Zusammensetzung $PCl_3N_2H_4$ zuschrieb. Er konnte dieselbe zwar nicht isolieren, erschloss die Existenz derselben aber aus ihren Zersetzungsprodukten und nannte sie Chlorphosphamid.

Behandelte er nämlich das ursprüngliche Produkt hintereinander mit Wasser, Kalilauge, Schwefelsäure und wieder mit Wasser, so bildete sich eine Säure von der Formel PON_2H_3. Durch Erhitzen dieser Verbindung entstand PON, sodass sich folgende Gleichungen ergaben:

$$PCl_3N_2H_4 + H_2O = PON_2H_3 + 3HCl$$
$$PON_2H_3 = PON + NH_3$$

---

[1]) Annales de chémie et de physique [3] 18 p. 188.

Beim Erhitzen des Reaktionsgemisches auf Rotglut bekam er Phospham; die Bildung desselben erfolgte nach der Gleichung:

$$PCl_3N_2H_4 = PN_2H + 3HCl.$$

Auch Gerhardt's Analysen stimmen nicht genau auf Phospham, er fand Phosphor = 50,4 % und Wasserstoff = 0,34° bis 0,88 %, berechnet ist, P = 52,5 % und H = 1,6 %.

Auch wies er einen kleinen Chlorgehalt nach. Er erklärte dies aber aus der Anwesenheit einer kleinen Menge eines Phosphorchlorstickstoffs, welche auch den Mindergehalt an Phosphor und Wasserstoff teilweise erklärte. Zweitens verursachte die Feuchtigkeit, welche sehr schwer auszuschliessen war, die Bildung von PON_2H_3, welches beim Glühen das wasserstofffreie PNO bildete; weil in dieser Verbindung der Phosphorgehalt ungefähr gleich dem Phosphorgehalt des Phospham ist, so stimmte der gefundene Gehalt an Phosphor nahezu.

Das Phospham vollständig rein zu erhalten, gelang ihm nicht.

Er fasste alle diese Phosphorstickstoffverbindungen als Derivate der Phosphorsäure auf, weil sie sämtlich, mit Kalihydrat oder Barythydrat geschmolzen, sich zersetzen zu Kaliumphosphat und Ammoniak.[1]

Pauli stellte das Phospham auf andre Weise dar, nämlich durch Erhitzen von Schwefelphosphor mit Chlorammonium und entschied sich auch für die Formel PNH_2.[2]

---

[1]) Annales de chémie et de physique [3] 20 p. 255.

[2]) Annalen für Chemie und Pharm. 101, 41.

H. Salzmann fand die Zusammensetzung des durch Wasser von Salmiak befreiten Einwirkungsproduktes als $H_4P_3N_3$ und nahm an, dass diese Substanz identisch dem Phospham wäre.[1]

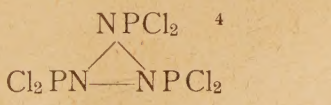
Vidal, welcher 1897 einige Derivate des Phosphams untersuchte, gebrauchte jedoch die Gerhardtsche Formel wieder.[2]

Der von Liebig und Wöhler entdeckte Chlorphosphorstickstoff hat, obwohl Gladstone die Analysen der genannten Chemiker bestätigte,[3] nicht die von ihnen angegebene Zusammensetzung $P_3N_2Cl_5$, was spätere Forscher nachwiesen.

Schon Laurent machte zuerst darauf aufmerksam, wie wenig diese Formel mit der Bildungsweise in Übereinstimmung zu bringen sei und glaubte, die Formel $PNCl_2$ aufstellen zu müssen, welche zu den Resultaten der Analysen von Liebig und Wöhler ziemlich gut passt.

Spätere Analysen von Gladstone und von Wichelhaus bestätigten diese Annahme.

Nach Dampfdichtebestimmungen, welche von Liebig und Wöhler, von Gladstone und von Wichelhaus ausgeführt wurden, musste diese Formel verdreifacht werden, und Wichelhaus stellte folgende Constitutionsformel auf.[4]



[1]) Michaelis, Anorganische Chemie II, 442.
[2]) Central-Blatt 1897, 2, 571.
[3]) Annal. für Chem. u. Pharm. 76, 74.
[4]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1870, 166.

Im Jahre 1884 untersuchte A. W. Hofmann das Verhalten dieses Chlorphosphorstickstoffs zum Anilin. Er fand, dass das Chlorid sich in Anilin zu einer klaren Flüssigkeit auflöste, welche aber schnell zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Durch Behandeln mit Wasser und Umkrystallisieren des Rückstandes aus heissem Eisessig erhielt er die Verbindung $P_3N_3(NHC_6H_5)_6$ in wohl ausgebildeten Krystallen, die bei 268 ° C. schmolzen.

Ähnlich verhielt sich das Paratoluidin. Er sprach die Vermutung aus, dass, entsprechend diesen Verbindungen, auch dem Phospham die verdreifachte Formel $P_3N_3(NH_3)_2$ zukomme.[1]

Gladstone gab für den Chlorphosphorstickstoff den Schmelzpunkt 110 ° C. und den Siedepunkt 240 ° C. an.[2]

Wichelhaus bestimmte diese Werte zu 114 ° C. und 250—260° C.[3] Augenscheinlich ist er also identisch mit der von H. N. Stockes rein dargestellten Verbindung mit dem Schmelzpunkt 114 ° C. und dem Siedepunkt 256,5 ° C. bei 760 mm Druck, welcher auch dieser Forscher die Formel $(PNCl_2)_3$ gab.[4]

Ausser dieser schon früher bekannten Verbindung stellte Stokes noch eine ganze Reihe Homologe dar.

Er brachte Phosphorpentachlorid und Chlorammonium im Einschmelzrohr zusammen und erhitzte das Gemisch auf 150—200 ° C. Das entstandene

---

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1884, 1909.
[2]) Annalen für Chem. und Pharm. 76, 74.
[3]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1870, 166.
[4]) Central-Blatt 1898, I. 13.

Produkt wurde im Vakuum fraktioniert und die Fraktionen bis 200° C. aus Benzol umkrystallisiert. So hat er die Verbindungen $(PNCl_2)_3$ und $(PNCl_2)_4$ erhalten.

Diese Produkte auf 350° C. erhitzt ergaben eine gelbe Masse, welche aus hohen Polymeren bestand, die beim Erhitzen über 350° C. wieder in eine Reihe niedriger Polymeren zerfielen, welche durch fraktionierte Destillation getrennt werden konnten.

Die Molekulargrösse wurde durch Bestimmung der Siedepunktserhöhung der Benzollösung ermittelt.

Als Nebenprodukt bekam Stokes einen Chlorphosphorstickstoff, welcher nicht zu dieser Reihe gehörte, nämlich die Zusammensetzung $P_6N_7Cl_9$ besass.

Dieser geht bei der Destillation neben der Verbindung $(PNCl_2)_6$ über und kann von dieser durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol und Gasolin getrennt werden.

Auf diese Weise ist Stokes zu folgenden Verbindungen gekommen:

		Schmelzpunkt	Siedepunkt bei 13 mm	Siedepunkt bei 760 mm
		° C.	° C.	° C.
Triphosphonitrilchlorid	$(PNCl_2)_3$	114	127	256,5
Tetra „ „ „ „	$(PNCl_2)_4$	123,5	188	328,5
Penta „ „ „ „	$(PNCl_2)_5$	40,5-41	223-224	Polymerisation
Hexa „ „ „ „	$(PNCl_2)_6$	91	261-263	do.
Hepha „ „ „	$(PNCl_2)_7$	—18	289-293	do.
Poly „ „ „ „	$(PNCl_2)_8$	Rotglut	De-	Polymerisation
	$P_6N_7Cl_9$	237,5	251-263	

Alle diese Verbindungen sind löslich in Benzol, Äther, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff, fallen aus Eisessig mit Wasser aus und sind ziemlich be-

ständig gegen kaltes Wasser, zersetzen sich aber an feuchter Luft.

Von den besprochenen Phosphornitrilchloriden sind sehr interessante Derivate bekannt. Behandelt man sie nämlich mit alkoholischem Kali, oder schüttelt man die ätherische Lösung mit Wasser, so zersetzen sie sich, und es werden verschiedene Säuren gebildet.[1]

Schon im Jahre 1851 veröffentlichte Gladstone eine Abhandlung: „Über den Chlorphosphorstickstoff und seine Zersetzungsprodukte",[2] worin er angiebt, den Chlorphosphorstickstoff durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Wasser und durch Behandlung mit alkoholischem Alkali zersetzt zu haben. Er glaubte, dass sich zwei Säuren bildeten, welche er Phosphorstickstoffsäure und Deutophosphorstickstoffsäure nannte.

Im Jahre 1865 stellte Gladstone[3] diese beiden Säuren durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphoroxychlorid dar und erkannte sie als Pyrophosphormonaminsäure und Pyrophosphordiaminsäure. Er gab folgende Gleichungen:

$$2\,P_3N_3Cl_6 + 15\,H_2O = 3\,P_2O_3(OH)_2(NH_2)_2 + 12\,HCl$$

$$2\,PCl_5 + 11\,NH_3 + 6\,H_2O = P_2O_3(OH)_3(NH_2) + 10\,NH_4Cl$$

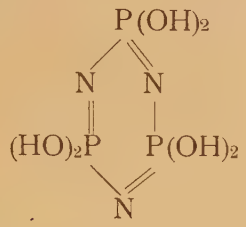
Die Pyrophosphormonaminsäure bildete sich auch, als er die Diaminsäure mit neutralen Metallsalzen behandelte, nach folgender Gleichung:

$$P_2O_3\begin{matrix}(OMe)_2\\(NH_2)_2\end{matrix} + MeCl + H_2O = P_2O_3\begin{matrix}(OMe)_3\\NH_2\end{matrix} + NH_4Cl$$

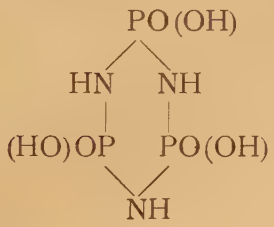
---

[1]) Michaelis, Anorg. Chem. II, 399.
[2]) Annalen für Chem. und Pharm. 76, 74 u. 77, 314.
[3]) Journal of the chemical Society [2] 1, 290.

Im Jahre 1895 beschäftigte Stokes sich mit der Zersetzung der Chlorphosphorstickstoffe.[1] Er bekam durch Schütteln der ätherischen Lösung von $(PNCl_2)_4$ und $(PNCl_2)_3$ mit wässriger Natriumacetatlösung die Tetrametaphosphiminsäure und die Trimetaphosphiminsäure. Er betrachtete diese Säuren als polymere Imidometaphosphorsäuren und nahm deren Konstitution an, wie folgt:



hielt aber den Übergang in die tautomere Formel



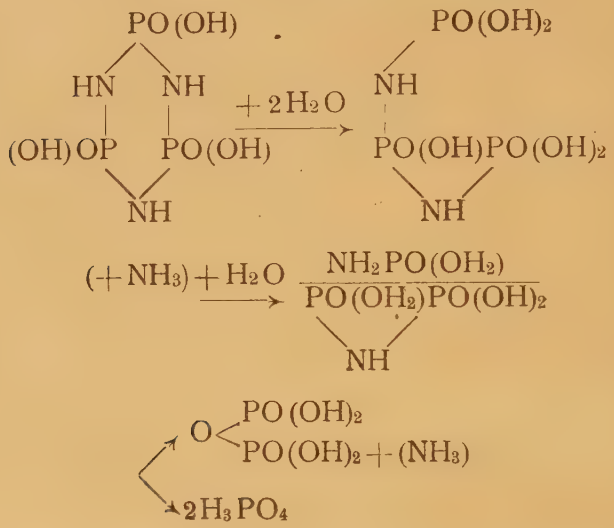
für leicht möglich.

Eine Bestätigung dieser Konstitution fand er bei der Zersetzung der Trimetaphosphiminsäure mit starken Mineralsäuren in Pyrophosphorsäure, Orthophosphorsäure und Ammoniak.[2] Es bildete sich nämlich intermediär ein Gemisch von Diimidotriphosphorsäure, Imidodiphosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Orthophosphorsäure; die letzten drei fielen

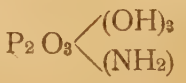
---

[1]) Chemisches Central-Blatt 1895, I, 821.
[2]) Chemisches Central-Blatt 1896, II, 956.

mit Magnesiamixtur aus ammoniakalischer Lösung aus und konnten durch fraktionierte Fällung mit Ammoniak aus der Lösung des Niederschlages in Salpetersäure getrennt werden. Die Diimidotriphosphorsäure blieb gelöst und wurde aus salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat gefällt. Man kann sich also die Zersetzung vorstellen wie folgt:



Die hierbei auftretende Imidodiphosphorsäure ist identisch mit der von Gladstone erhaltenen Pyrophosphormonaminsäure, welcher dieser Forscher die Konstitution

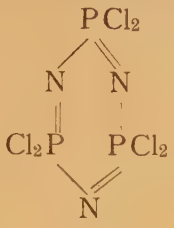


gab.

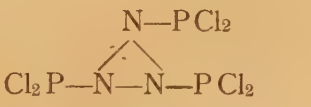
Nach Stokes ist diese Verbindung aber eine Imidodiphosphorsäure, weil bei der Erhitzung ihres Natriumsalzes in schwach essigsaurer Lösung 85 %

Orthophosphorsäure gegen nur 15 % Pyrophosphorsäure entstehen. Die Bildung der Letzteren erklärt er aus der intermediären Bildung von Pyrophosphormonaminsäure.

Durch die Bestimmung der Konstitution der Trimetaphosphiminsäure ist auch die Konstitution des Chlorphosphorstickstoffs nachgewiesen, wie folgt:[1]



Wenn nämlich Phosphor an Phosphor oder Stickstoff an Stickstoff gebunden wäre, wie z. B. bei der von Wichelhaus gegebenen Konstitutionsformel:

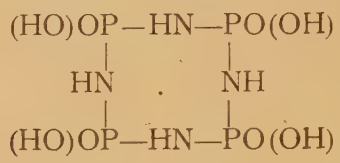


so würden bei der Zersetzung der hieraus entstehenden Säure reduzierte Phosphorverbindungen und Hydrazine entstehen. Auch muss das Chlor an dem Phosphor gebunden sein, sonst würde Hydroxylamin bei der Zersetzung auftreten.

Auch die Tetraphosphiminsäure zersetzte sich mit Mineralsäuren in Orthophosphorsäure und Ammoniak; es ist Stokes jedoch nicht gelungen, die Zwischenprodukte zu erhalten, so dass er von einer weiteren Untersuchung Abstand nahm; doch

[1]) Vgl. auch Ber. d. deutsch. chem Ges. **29**, 728.

glaubte er, dass die Konstitution dieser Säure eine ähnliche wie die der Triphosphiminsäure ist, z. B.:



Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich also:

1. dass durch Einwirkung von Ammoniak oder Chlorammonium auf Phosphorpentachlorid ein Gemisch entsteht von verschiedenen Chlorphosphorstickstoffen und Chlorammonium, welches beim Erhitzen ein Produkt liefert, das zum grössten Teil aus Phospham HPN_2 besteht;

2. dass die meisten Chlor-Phosphorstickstoffverbindungen zusammengesetzt sind nach der Formel $(PNCl_2)n$, und dass ihre Konstitution eine Ringbildung voraussetzt von Phosphor- und Stickstoffatomen;

3. dass diese Chlorphosphorstickstoffe mit Wasser oder alkoholischem Kali Amide und Imide der Polyphosphorsäuren bilden.[1]

Die vorliegende Arbeit, welche auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt wurde, beschäftigt sich nun in dem ersten Teile mit der Einwirkung von Ammoniak und Chlorammonium

---

[1]) Die Litteratur über die organischen Phosphorstickstoffverbindungen habe ich in dem experimentellen Teil unter II angeführt.

auf das Tolyltetrachlorphosphin. In dem zweiten Teile untersuchte ich, wie sich das Phosphorpentachlorid und das Tolylphosphortetrachlorid Aminen gegenüber verhält.

Meine Resultate zeigten vielfach Analogien mit denjenigen der in dieser Einleitung dargelegten Untersuchungen.

Hierauf wird bei den einzelnen Abteilungen noch näher hingewiesen werden.

Experimenteller Teil.

I.

Einwirkung von Ammoniak auf Tolyltetrachlorphosphin.

Das Tolyltetrachlorphosphin wurde dargestellt durch Überleiten von trocknem Chlorgas über Tolylchlorphosphin, unter fortwährendem Abkühlen der sich stark erhitzenden Masse auf Zimmertemperatur.

Das Produkt musste wiederholt mit einem Glasstabe durchgearbeitet werden, damit das Ganze zu einer festen Krystallmasse erstarrte. Auch ist es nicht zu empfehlen, grössere Quantitäten als zehn Gramm zu chlorieren, weil sonst die Ausbeute sehr beeinträchtigt wird, indem Spaltungen eintreten.

Auf abgekühltes Tolyltetrachlorphosphin wirkt Ammoniak nicht ein, bei Zimmertemperatur wird das Gas rasch aufgenommen unter starker Wärmeentwicklung, und es entsteht eine steinharte Masse. Diese Masse mit heissem Wasser ausgezogen, ergab ein harziges Produkt, welches in Alkohol völlig, in Äther teilweise löslich war.

Der ätherische Auszug hinterliess beim Verdampfen ein öliges Produkt, löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Ligroïn. Alle Versuche, es krystallisiert zu erhalten, misslangen. Auch das nach dem Ausziehen mit Äther zurückgebliebene Produkt besass ähnliche Eigenschaften.

Jetzt löste ich ungefähr zehn Gramm frisch dargestelltes Tolyltetrachlorphosphin in wasserfreiem Benzol und leitete in diese Lösung vollständig trocknes Ammoniakgas ein. Das Ammoniakgas wurde durch Erhitzen von wässeriger Ammoniakflüssigkeit entwickelt und zum Trocknen durch zwei Trockentürme mit Natronkalk geleitet.

Ich setzte die Einwirkung fort, bis die Benzollösung das Ammoniak nicht mehr absorbierte.

Das Reaktionsprodukt hatte ein milchiges Aussehen bekommen durch grosse Mengen ausgeschiedenen Chlorammoniums, konnte aber durch Ausschütteln mit Wasser sehr leicht hiervon befreit werden.

Das abgehobene Benzol trocknete ich nach dem Filtrieren durch ein trocknes Faltenfilter mit wasserfreiem Natriumsulfat.

Dann destillierte ich das Benzol im Vakuum ab und zog den Rückstand mit Äther aus. Die ätherische Lösung wurde filtriert und abgedampft, wobei ein hellgelbes Öl zurückblieb, welches beim längeren Stehen im Vakuum-Exsikkator über Schwefelsäure fest wurde.

Ich brachte diese Masse, zur Befreiung von öligen Teilen, zerrieben auf Thonteller, löste das

wenig gelb gefärbte Pulver in kaltem Alkohol und fällte es unter solche Abkühlung mit verdünnter Salzsäure aus. Eine solche Abkühlung ist hier notwendig, weil sonst das Produkt ölig ausfällt. Auch beim Zufügen von Wasser allein gelang es mir nicht, den Niederschlag pulverförmig zu erhalten.

Ich erhielt nach dem Absaugen ein weisses Pulver, dessen qualitative Untersuchung die Anwesenheit von Kohlenstoff, Wasserstoff, Phosphor, Stickstoff und Chlor ergab.

Beim Erhitzen zersetzte es sich bei 120 ° C. unter starker Salzsäureentwicklung.

Der Körper wurde wiederholt dargestellt und ergab jedesmal verschiedene Analysenresultate.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen.

I. 0,1898 g Substanz ergaben 0,3710 g CO und 0,093 g H_2O.

II. 0,1344 g Substanz lieferten 0,2701 g CO_2 und 0,0604 g H_2O.

III. 0,1285 g Substanz gaben 0,2549 g CO_2 und 0,0565 g H_2O.

Stickstoffbestimmungen.

I. 0,1432 g Substanz ergaben 12,4 ccm feuchten Stickstoff bei 19 ° und 762 mm Barometerstand.

II. 0,1764 g Substanz ergaben 18,6 ccm feuchten Stickstoff bei 21 ° und 764 mm Druck.

III. 0,1560 g Substanz ergaben 12,5 ccm feuchten Stickstoff bei 16 ° und 764 mm Druck.

Phosphorbestimmungen.

I. 0,2730 g Substanz lieferten 0,1970 g $Mg_2P_2O_7$.
III. 0,1635 g Substanz lieferten 0,1165 g $Mg_2P_2O_7$.

Chlorbestimmungen.

I. 0,2516 g Substanz ergaben 0,0846 g AgCl
II. 0,1732 „ „ „ 0,0481 „ „
III. 0,3006 „ „ „ 0,1045 „ „

Zusammenstellung:

	I.	II.	III.
C =	53,3 %	54,8 %	53,9 %
H =	5,4 „	4,9 „	4,87 „
N =	9,8 „	12,0 „	9,30 „
P =	20,1 „	—	19,93 „
Cl =	8,3 „	6,8 „	8,6 „
	96,90 %	—	96,60 %

Obwohl nach diesen Analysen keine bestimmte Formel aufgestellt werden konnte, kann man doch mit Sicherheit sagen, dass eine dem Phospham ähnliche Verbindung sich nicht gebildet hat, weil hierfür die gefundene Stickstoffmenge viel zu gering ist. Auch ist eine dem Chlorphosphorstickstoff analoge Verbindung nicht entstanden, weil sich beim Kochen mit Wasser oder Alkalien keine Säuren bilden. Es scheidet sich dann nämlich ein Öl ab, das unlöslich in Alkalien ist. Auch ist hierfür der gefundene Chlorgehalt viel zu gering.

Viele Versuche habe ich angestellt, um das Chlor vollständig zu entfernen. So löste ich den Körper in Toluol und leitete nochmals bei Siedetemperatur Ammoniak ein. Es entstand eine Trübung von aus-

geschiedenem Chlorammonium, doch wurde, nachdem dieses Produkt gerade so weiter behandelt war, wie die Benzollösung, wieder ungefähr dieselbe Masse erhalten. Wurde diese in Alkohol gelöst und unter Abkühlung mit verdünnter Salzsäure gefällt, so ergaben sich bei der Untersuchung wieder ziemlich dieselben Analysenresultate, wie vorher.

Auch erhitzte ich die alkoholische Lösung mit alkoholischem Ammoniak im Einschmelzrohre. Es hatten sich hierbei einige Salmiakkryställchen ausgeschieden, doch lieferte die Lösung, nachdem sie eingedampft war, ein nicht chlorfreies Zersetzungsprodukt. Dasselbe Resultat erhielt ich mit alkoholischem Kali.

Aus dem Vorhergehenden folgt also, dass ein Teil des Tolyltetrachlorphosphins chlorierend auf einen anderen Teil eingewirkt hat und das Chlor in den Tolylrest eingetreten ist, weil es sonst in jedem Fall mit alkoholischem Ammoniak völlig zu entfernen gewesen wäre. Weiterhin wird wahrscheinlich ein Gemisch von verschiedenen, schwierig zu trennenden Verbindungen entstanden sein.

Es kann aber bestimmt angenommen werden, dass der Hauptsache nach Ammoniak mit Tolyltetrachlorphosphin keine Analoge von den Verbindungen ergiebt, welche entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentachlorid.

Einwirkung von Chlorammonium auf Tolyltetrachlorphosphin.

Zehn Gramm Tolyltetrachlorphosphin wurden mit einem grossen Überschuss an Chlorammonium

in einem kleinen Kolben sechszehn Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Um die Masse vor Luftfeuchtigkeit zu schützen, versah ich den Kolben mit einem Luftkühlrohr mit aufgesetztem Chlorcalciumröhrchen. Damit keine Gefahr für Bildung von Chlorstickstoff entstände, wenn das Chlorammonium mit dem Tolyltetrachlorphosphin, woran immer noch etwas freies Chlor haftete, zusammenkam, musste es vorher mit Ammoniak gesättigt werden.

Das Reaktionsprodukt wurde nun mit heissem Wasser ausgezogen, der Rückstand in heisser, verdünnter Natronlauge gelöst und mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Der Niederschlag wurde abgesogen und ausgewaschen mit verdünnter Salzsäure, nachher mit wenig Wasser. Dieses vollständig weisse Produkt trocknete ich über Natronkalk im Vakuumexsikkator, bis jede Chlorreaktion verschwunden war.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,1432 g angewandte Substanz ergaben 0,2739 g Kohlensäure und 0,0693 g Wasser, entsprechend einem Gehalt von 52,2 % Kohlenstoff und 5,83 % Wasserstoff.

Die Substanz war sehr schwer verbrennlich und musste daher mit Bleichromat unter Zusatz von Kaliumbichromat verbrannt werden.

Phosphorbestimmung.

0,2316 g Substanz ergaben 0,1596 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalt von 19,2 %.

Im Jahre 1895 untersuchten Michaelis und Kuhlmann die Produkte der Einwirkung von Phenyl- und Tolyltetrachlorphosphin auf Anilin,[1] veranlasst durch eine Arbeit von J. E. Gilpin über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anilin.[1]

Gilpin erhielt im Jahre 1892 durch Erhitzen von Phosphorpentachlorid mit salzsaurem Anilin in einem kleinen Kolben am Rückflusskühler eine Verbindung, welcher er die Formel $C_6 H_5 N = P Cl_3$ gab und als Trichlorphosphanil bezeichnete. Diese Verbindung sublimierte in den Hals des Kolbens und in den Kühler und war nach dem Trocknen über Natronkalk analysenrein. In Anilin löste sich die Verbindung klar auf; beim Abkühlen wurden weisse Krystalle erhalten, die, aus Alkohol umkrystallisiert, zwei neue Körper ergaben. Dem einen gab er die eigentümliche Formel $P_2 Cl (NH C_6 H_5)_8$, während er die Zusammensetzung des anderen nicht ermitteln konnte.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das freie Anilin erhielt er auch die Verbindung $P_2 Cl (NH C_6 H_5)_8$ neben einer zweiten, welche Gilpin „Chlorphosphtetranilide“ nannte, und die die Formel $P Cl (NH C_6 H_5)_4$ hatte.

Michaelis und Kuhlmann erhielten durch die Einwirkung von Tolyltetrachlorphosphin auf salzsaures Anilin nur die dem Chlorphosphtetraanilide entsprechende Verbindung, welche sie Tolyltrianilphosphoniumchlorid nannten. Verbindungen, welche dem Trichlorphosphanil analog sein würden,

[1]) Berichte der D. chem. Ges. 28, II. 2212.

z. B. $C_6H_5N = PCl_2C_7H_7$, konnten nicht dargestellt werden.

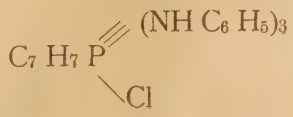
Das Tolyltrianilphosphoniumchlorid erhielten sie durch Erhitzen der berechneten Mengen Tolyltetrachlorphosphin und salzsaures Anilin in einem kleinen Kolben auf 200° C., bis keine Salzsäure mehr entwich.

Nachdem die Masse eine halbe Stunde mit Benzol am Rückflusskühler erhitzt worden war, blieb nach dem Absaugen ein graues Pulver zurück, welches, aus alkoholischer Lösung mit verdünnter Salzsäure gefällt, analysenreines Tolyltrianilphosphoniumchlorid ergab.

In dieser Verbindung ist das Chlor sehr leicht ersetzbar, was gewöhnlich bei den Phosphoniumverbindungen nicht der Fall ist. Auch in ihren physikalischen Eigenschaften ist sie von den gewöhnlichen Phosphoniumverbindungen völlig verschieden, was namentlich bei dem in Wasser fast unlöslichen Hydroxyd zum Ausdruck kommt.

Dieses veranlasste mich, zu untersuchen, ob in dem Tolyltrianilphosphoniumchlorid thatsächlich der Tolylphosphinrest und der Anilinrest als solche vorkommen, und ob das Chlor an dem Phosphor gebunden ist.

Wie aus dem folgenden Abschnitt hervorgeht, gelang es mir, die Richtigkeit derFormel



zu beweisen.

Auch schien es mir von Wichtigkeit, zu untersuchen, ob Tolyltetrachlorphosphin mit sekundären Aminen ähnliche Verbindungen ergäbe, wie mit Anilin.

Obwohl die Einwirkung viel weniger energisch vor sich ging, gelang es mir, zwei Homologe des Tolyltrianilphosphoniumchlorids darzustellen, nämlich das Tolyltrimethylanilinphosphoniumchlorid und das Tolyltridiphenylaminphosphoniumchlorid. Piperidin und Diäthylamin lieferten keine analogen Verbindungen.

Weil sich wiederholt die energische Einwirkung der salzsauren Salze der Amine bestätigt hat, habe ich immer diese verwendet; nur bei Diphenylamin wurde die freie Base gebraucht wegen der Unbeständigkeit des salzsauren Salzes.

Bestimmung der Konstitution von Tolyltrianylphosphoniumchlorid.

Wenn man die Formel $C_7H_7PCl(NHC_6H_5)_3$ betrachtet, sieht man, dass die Möglichkeit vorliegt, drei Konstitutionsformeln aufzustellen:

1. $C_7H_7PCl\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases}$

2. $C_7H_7P\begin{cases}(NHC_6H_5)_2HCl\\NC_6H_5\end{cases}$

3. $C_7H_7PCl\begin{cases}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{cases}$

Um zu untersuchen, welche von diesen Annahmen die richtige ist, versuchte ich, die Verbindung auf verschiedene Weisen zu spalten.

Zuerst wurde Tolyltrianilphosphoniumchlorid mit Wasser, Schwefelsäure von verschiedenen Concentrationen etc., im Einschmelzrohre bei verschiedenen Temperaturen erhitzt. Es ergab sich, dass die Verbindung nach dem Erhitzen während 40 Stunden auf 140° C mit 20% Schwefelsäure vollständig gespalten war in Tolylphosphinsäure und Anilin nach der Gleichung:

$$C_7 H_7 PCl(NH C_6 H_5)_3 + 3 H_2 O = C_7 H_7 PO(OH)_2 + 2 C_6 H_5 NH_2 + C_6 H_5 NH_2 H Cl.$$

Beim Eindampfen des Inhaltes des Einschmelzrohres krystallisierten filzige Nadeln aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser bei 189° C. schmolzen und sich als p. Tolylphosphinsäure auswiesen.

Das Anilin wurde durch die üblichen Reaktionen nachgewiesen.

Auch bei niedriger Temperatur war immer ein Teil der Verbindung auf diese Weise gespalten, während ein Teil unverändert geblieben war.

Dass sich intermediär Tolyldianilinphosphinoxyd gebildet hatte, ist ausgeschlossen, weil diese Verbindung sich erst beim Erkalten auf sehr hohe Temperatur mit einer gesättigten Lösung von Salzsäure in Eisessig, in Tolylphosphinsäure und Anilin spaltet.

Diese Spaltung beweist also:

1. dass der Tolylphosphinrest und der Anilinrest als solche in der Verbindung anwesend sind;

2. dass der Phosphor nicht mit dem Kohlenstoff des Anilins, sondern mit dem Stickstoff gebunden ist, weil eine solche Verbindung sich nicht verseifen lässt.

Zur weiteren Untersuchung kochte ich die alkoholische Lösung des Tolyltrianilphosphoniumchlorids zwei Stunden mit verdünnter Natronlauge am Rückflusskühler, fügte viel kaltes Wasser zu und krystallisierte den erhaltenen Niederschlag aus heissem Alkohol um. Es bildeten sich kleine weisse Nadeln, welche bei 211° C. schmolzen und sich auswiesen als

$$C_7 H_7 PO (C_6 H_5 NH)_2.$$

Eine Phosphorbestimmung, welche zur Kontrole gemacht wurde, ergab für 0,2132 g Substanz 0,0743 g $Mg_2 P_2 O_7$, entsprechend 9,75 % P.

Berechnet für $C_7 H_7 PO (NH C_6 H_5)_2$	Gefunden:
P = 9,63 %	9,75 %.

Die Reaktion ist also nach folgenden Gleichungen verlaufen:

$$C_7 H_7 PCl (C_6 H_5 NH)_3 + Na OH = C_7 H_7 P (OH) (C_6 H_5 NH)_3 + Na Cl.$$

$$C_7 H_7 P (OH) (C_6 H_5 NH)_3 = C_7 H_7 PO (C_6 H_5 NH)_2 + C_6 H_5 NH_2.$$

Wäre der Körper ein salzsaures Salz, so würde mit Natronlauge Salzsäure abgespalten werden und die Base

$$C_7 H_7 P \begin{cases} (NH C_6 H_5)_2 \\ \| N C_6 H_5 \end{cases}$$

frei geworden sein.

Eine weitere Spaltung wäre dann sehr unwahrscheinlich.

Einwirkung von salzsaurem Methylanilin auf Tolyltetrachlorphosphin.

Bei dieser Einwirkung bildet sich das Tolyltrimethylanilinphosphoniumchlorid.

Zur Darstellung desselben erhitzt man drei Moleküle salzsaures Methylanilin, erhalten durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Methylanilins, und 1 Molekül Tolyltetrachlorphosphin bei 220° C. auf dem Graphitbade, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Das entstandene Produkt wird mit Wasser ausgezogen und mittelst fraktionierter Fällung gereinigt.

Zu diesem Zwecke fügt man zu der alkoholischen Lösung Wasser, bis die Fällung anfängt weiss zu werden; dann setzt man ein paar Tropfen Salzsäure hinzu und schüttelt kräftig. Nachdem der harzige Niederschlag sich abgesetzt hat, filtriert man und fügt zu dem Filtrat einen Überschuss von verdünnter Salzsäure.

Der jetzt erhaltene Niederschlag wird abgesogen, in Alkohol gelöst und diese Lösung auf dieselbe Weise weiter behandelt. Dies wiederholt man, bis der Körper genügend rein ausfällt.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,1206 g Substanz lieferten 0,311 g CO_2 und 0,067 g H_2O, entsprechend einem Gehalt von 70,39 % C und 6,17 % H.

Chlorbestimmung:

0,2470 g Substanz ergaben 0,076 g Chlorsilber, entsprechend einem Gehalt von 7,6 % Chlor.

Berechnet für $C_7 H_7 P Cl (N CH_3 C_6 H_5)_3$:	Gefunden:
C = 70,6 %	70,39 %
H = 6,52 „	6,17 „
Cl = 7,4 „	7,60 „.

Das Tolyltrimethylanilphosphoniumchlorid bildet ein weisses Pulver, welches bei 245° C. schmilzt und in Alkohol löslich, in Benzol, Ligroïn und Äther unlöslich ist.

Einwirkung von Diphenylamin auf Tolyltetrachlorphosphin.

In einem kleinen Kolben werden fünf Moleküle Diphenylamin mit einem Molekül Tolyltetrachlorphosphin auf dem Graphitbade am Luftkühlrohr mit aufgesetztem Chlorcalciumröhrchen erhitzt.

Die Einwirkung beginnt bei 180° C. und ist nach einigen Stunden beendet. Die Temperatur kann bis auf 210° C. gesteigert werden. Das Reaktionsprodukt wird in Alkohol gelöst, die Lösung filtriert, das Filtrat abgedampft und der Rückstand in Benzol aufgenommen. Die filtrierte Lösung wird bis zur Trübung mit Ligroïn versetzt und nicht länger als sechs Stunden stehen gelassen. Es scheidet sich dann ein braunes Harz aus, welches leicht abfiltriert werden kann. Lässt man das Filtrat in einem offenen Kolben stehen, so krystallisieren nach einiger Zeit sehr hübsch ausgebildete Krystalle aus. Eine bessere Ausbeute erzeugt man jedoch, wenn das

Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft wird, bis die sich ausscheidenden Krystalle anfangen, etwas rot gefärbt zu sein. Diese werden durch Absaugen und Nachwaschen mit Benzol von der Mutterlauge befreit und in Alkohol gelöst; fügt man jetzt verdünnte Salzsäure zu und erwärmt etwas, so fällt ein weisses krystallinisches Pulver aus, welches abgesogen, auf Thontellern getrocknet und zur vollständigen Entfernung des Diphenylamins mit Äther ausgewaschen wird.

Es liegt das Tolyltridiphenylaminphosphoniumchlorid vor.

Verbrennung:

0,1146 g Substanz ergaben 0,3290 g Kohlensäure und 0,0612 g Wasser, entsprechend einem Gehalt von 78,27 % Kohlenstoff und 5,93 % Wasserstoff.

Chlorbestimmung:

0,2234 g Substanz lieferten 0,0471 g Chlorsilber, entsprechend einem Gehalt von 5,21 % Chlor.

Berechnet für $C_7H_7PCl(N(C_6H_5)_2)_3$:	Gefunden:
C = 78,00 %	78,27 %
H = 5,60 „	5, 9 „
Cl = 5,36 „	5,21 „.

Das Tolyltridiphenylaminphosphoniumchlorid zersetzt sich zwischen 275 und 280 °C. und ist löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroïn.

Die geringe Ausbeute, welche diese Reaktion giebt, lässt sich daraus erklären, dass das Tolyltetrachlorphosphin chlorierend auf das Diphenylamin

eingewirkt hat. Als Nebenprodukt bildet sich Tetrachlordiphenylamin, welches bei dem weiteren Eindampfen der Mutterlauge auskrystallisiert.

Der Schmelzpunkt liegt bei 134° C.

Einwirkung von salzsaurem Piperidin und von salzsaurem Diäthylamin auf Tolyltetrachlorphosphin.

Alle Versuche, durch Einwirkung von Tolyltetrachlorphosphin auf aliphatische sekundäre und diesem ähnliche Amine zu, dem Tolyltrimethylanilinphosphoniumchlorid ähnlichen, Verbindungen zu gelangen, scheiterten. Es entstanden ölige Substanzen, aus denen kein einheitliches Produkt zu isolieren war, oder es bildeten sich bei höherer Temperatur pulverförmige schwarze oder braune Produkte, welche auf eine vollständige Zersetzung wiesen.

Tolyldimethylanilinphosphinoxyd und Tolylbisdiphenylaminphosphinoxyd.

Bei den Versuchen, die Hydroxylverbindungen des Tolyltrimethylanilinphosphoniumchlorids und des Tolyltridiphenylaminphosphoniumchlorids darzustellen, wurde immer ein Molekül Methylanilin resp. Diphenylamin abgespalten nach folgenden Gleichungen:

$C_7H_7PCl(NCH_3C_6H_5)_3 + H_2O = C_7H_7POH(NCH_3C_6H_5)_3$
$= C_7H_7PO(NCH_3C_6H_5)_2 + C_6H_5CH_3NH$

$C_7H_7PCl(N(C_6H_5)_2)_3 + H_2O = C_7H_7POH(N(C_6H_5)_2)_3 =$
$= C_7H_7PO(N(C_6H_5)_2)_2 + (C_6H_5)_2NH.$

Es wurden die Phosphoniumchloride in alkoholischer Lösung mit verdünnter Natronlauge am Rückflusskühler eine Stunde gekocht. Beim Zufügen von Wasser fielen die Phosphinoxyde in feinen Nädelchen aus, welche aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden konnten.

Verbrennung
des Tolyldimethylanilinphosphoxyds:

0,1484 g Substanz ergaben 0,391 g CO_2 und 0,087 g H_2O, entsprechend einem Gehalt von 71,9 % C und 6,52 % H.

Berechnet für $C_7H_7PO(NCH_3C_6H_5)_2$:	Gefunden:
C = 72, %	71,9 %
H = 6,57 „	6,52 „.

Verbrennung
des Tolylbisdiphenylaminphosphoxyds.

0,145 g Substanz ergaben 0,416 g CO_2 und 0,071 g H_2O, entsprechend einem Gehalt von 78,2 % C und 5,51 % H.

Berechnet für $C_7H_7PO(N(C_6H_5)_2)_2$:	Gefunden:
C = 78,48 %	78,20 %
H = 5,69 „	5,51 „.

Das Tolyldimethylanilinphosphoxyd bildet weisse Kryställchen, welche bei 216° C schmelzen.

Das Tolylbisdiphenylaminphosphoxyd war etwas rötlich gefärbt und schmolz bei 280° C.

Einwirkung von Diphenylamin auf Phosphorpentachlorid.

Zuerst versuchte ich, Analoge darzustellen von den Verbindungen, welche Gilpin durch Einwirkung von Anilin auf Phosphorpentachlorid erhalten hat. Dies ist mir nicht gelungen.

Wurden Diphenylamin und Phosphorpentachlorid zusammen auf 250° C. während sechs Stunden erhitzt und die entstehende Masse mit Wasser ausgekocht, so krystallisierten beim Erkalten des wässerigen Auszuges schöne weisse Nadeln aus, welche ich aus heissem Wasser umkrystallisierte und zur vollständigen Entfernung des Diphenylamins mit Äther behandelte.

Der Schmelzpunkt lag bei 224° C.

Die Verbrennung

ergab für 0,1345 g Substanz 0,304 g Kohlensäure und 0,0675 g Wasser, entsprechend einem Gehalt von 61,65 % C und 5,57 % H.

Die Phosphorbestimmung

ergab für 0,2680 g Substanz 0,1275 g Magnesiumpyrophosphat, entsprechend einem Gehalt von 13,24 % Phosphor.

Krystallwasserbestimmung:

0,1705 g Substanz lieferten 0,155 g krystallwasserfreie Substanz. Es ergiebt dies einen Prozentgehalt von 7,9% Wasser. Der Wasserverlust fand bei 105° C. statt.

0, 1946 g Substanz lieferten 0,1796 g wasserfreie Substanz entsprechend 7,71 % H_2O.

Aus diesen Zahlen berechnet sich ein Molekül Krystallwasser.

Stickstoffbestimmung
von der wasserfreien Substanz.

0,1954 g Substanz ergaben 5,5 ccm. feuchten Stickstoff bei 21° und 763 mm Druck, entsprechend einem Gehalt von 6,5 % N.

Wurde die Substanz in alkoholischer Lösung mit Quecksilberchlorid zusammengebracht, so entstand ein Niederschlag von Quecksilberchlorür.

Der Phosphor war also in dieser Verbindung dreiwertig. Wahrscheinlich hat also das Phosphorpentachlorid zuerst chlorirend auf das Diphenylamin eingewirkt, und es hat sich Phosphortrichlorid gebildet.

Nun versuchte ich, dieselbe Verbindung zu erhalten aus Phosphortrichlorid nnd Diphenylamin, was mir vollständig gelang. Es entstand, nachdem die berechneten Mengen Phosphortrichlorid und Diphenylamin sechs Stunden bei 250° C. im Einschmelzrohre erhitzt waren, eine Masse, welche beim Auskochen mit Wasser denselben Körper ergab, wie

das Reaktionsprodukt von Phosphorpentachlorid und Diphenylamin.

Die Verbrennung

der wasserfreien Substanz ergab für 0,2042 g Substanz 0,5024 g Kohlensäure und 0,097 g Wasser, entsprechend einem Gehalt von 67,09 % Kohlenstoff und 5,28 % Wasserstoff. Es lag also wahrscheinlich die Verbindung $(C_6H_5)_2NP(OH)_2$, vor: welche nach folgender Gleichung entstanden war:

$$(C_6H_5)_2NH + PCl_5 = (C_6H_5)_2NPCl_2 + HCl + Cl$$

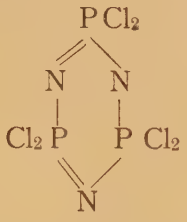
$$(C_6H_5)_2NPCl_2 + 2H_2O = (C_6H_5)_2NP(OH)_2 + HCl.$$

Berechnet für $(C_6H_5)_2NP(OH)_2$	Gefunden:	
C = 61,80 %	61,65 %	
H = 5,2 „	5,57 „	
P = 13,1 „	13,24 „	
H_2O = 7,73 „	7,9 „	7,71 %.

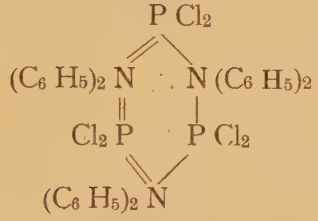
Berechnet für $(C_6H_5)_2NPO$:	Gefunden:
C = 66,9 %	67,09 %
H = 4,7 „	5,28 „
N = 6,5 „	6,50 „.

Dieses Diphenyl N phosphinhydroxyd bildet weisse Krystalle, welche bei 224° C. schmelzen und in heissem Wasser schwer löslich sind. 160 ccm. Wasser lösen bei 100° C. 0,15 g Substanz; in kaltem Wasser ist diese Verbindung so gut wie unlöslich. Man kann annehmen, dass sie entstanden ist aus einem dem Chlorphosphorstickstoff analogen Körper.

Wie in der Einleitung erwähnt ist, hat der Chlorphosphorstickstoff folgende Constitution:



Es schien mir nun interessant, zu untersuchen, ob auch der organische Abkömmling eine entsprechende Constitution hätte, z. B.:



Zu diesem Zwecke bestimmte ich die Molekulargrösse der Hydroxydverbindung.

Diese Bestimmung wurde ausgeführt durch Messung der Siedepunktserhöhung der alkoholischen Lösung. Es musste sehr rasch gearbeitet werden, weil die Lösung sich beim Sieden allmählich zersetzte.

0,1500 g wasserfreie Substanz, gelöst in 12,58 g Alkohol, ergaben eine Siedepunktserhöhung von 0,063°.

Die Molekulargrösse, berechnet nach der Formel $t_s - t = \frac{a \times E}{m}$, ergab sich als 217. Für E wurde 11,5 angenommen.

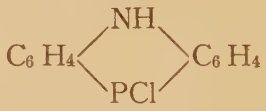
Die Berechnung ergiebt eine Molekulargrösse von 215. Das Diphenylamin N. phosphinoxyd hat

sich also nicht polymerisiert, wahrscheinlich, weil die vierte und fünfte Valenz des Stickstoffs nicht fähig sind, die Bindung mit Phosphor zu stande zu bringen.

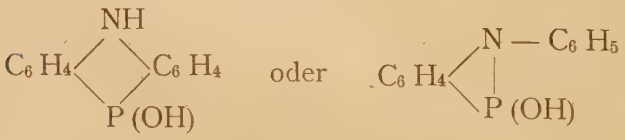
Das Diphenylamin N. phosphinhydroxyd verhält sich Basen gegenüber indifferent und ist also nicht als Säure zu betrachten.

Im Jahre 1890 veröffentlichten Michaelis und Schenk eine Arbeit über die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf tertiäre Amine.[1]

Die tertiären Amine verhielten sich wie Kohlenwasserstoffe, und es entstanden die dem Phosphenylchlorid entsprechenden Verbindungen. Um mit sekundären Aminen ähnliche Körper, unter Bildung des folgenden Ringschlusses



zu erhalten, erhitzten sie ein Gemisch von Diphenylamin und Chlorzink mit Phosphortrichlorid im Schiessrohre auf 250° C. und gelangten zu einer Verbindung, welche identisch mit der von mir erhaltenen war. Es wurde die Vermutung ausgesprochen, dass dieser Körper folgende Konstitution hätte:



[1]) Annalen für Chem. und Pharm. 260, 39.

Seit der Zeit sind aber durch die Einwirkung von den Phosphorchloriden auf Amine viele Verbindungen dargestellt worden, bei welchen das Amid- oder Imid-Wasserstoffatom mit einem Chloratom ausgetreten ist, so dass jetzt wohl kein Zweifel mehr vorliegt, dass dies auch hier der Fall ist.

Diese Annahme wird noch von zwei Thatsachen gestützt. Erstens hat das Chlorzink bei der Bildung dieser Verbindung gar keinen Einfluss, was durch Versuche von mir festgestellt wurde. Zweitens krystallisiert die Verbindung mit einem Molekül Wasser aus, was bei der von mir angenommenen Konstitution leicht zu erklären ist.

Einwirkung von salzsaurem Pseudocumidin auf Phosphorpentachlorid.

Vier Moleküle salzsaures Pseudocumidin wurden mit einem Molekül Phosphorpentachlorid im Ölbade bei 210° C. während zehn Stunden erhitzt.

Nach drei Stunden trug ich noch ein Molekül Phosphorpentachlorid ein.

Das Einwirkungsprodukt wurde hintereinander mit heissem Wasser, Alkohol und Äther ausgezogen. Den Rückstand löste ich in heissem Alkohol. Nachdem diese Lösung filtriert und abgekühlt war, fügte ich kaltes Wasser zu, filtrierte den entstandenen Niederschlag an der Saugpumpe ab und krystallisierte ihn aus Alkohol um.

Der so erhaltene Körper krystallisierte asbestartig aus und schmolz bei 265° C.

Wie eine Analyse ergab, lag das Tetrapseudocumidin N. phosphoniumchlorid vor, welches also als ein homologes Tetraanilin N. phosphoniumchlorid zu betrachten ist.

Verbrennung:

0,1478 g Substanz ergaben 0,3900 g Kohlensäure und 0,1120 g Wasser, entsprechend einem Gehalt von 71,9 % C. und 8,3 % H.

Phosphorbestimmung:

0,4876 g Substanz lieferten 0,093 g Magnesiapyrophosphat, entsprechend einem Gehalt von 5,31 % Phosphor.

Chlorbestimmung:

0,3114 g Substanz ergaben 0,0785 g Chlorsilber, entsprechend 5,83 % Cl.

Berechnet für $(C_6H_2(CH_3)_3NH)_4PCl$:	Gefunden:
C = 71,70 %	71,90 %
H = 7,96 „	8,30 „
P = 5,20 „	5,31 „
Cl = 5,89 „	5,83 „.

Die Reaktion war also nach folgender Gleichung verlaufen:

$$4\,C_6H_2(CH_3)_3NH_2HCl + PCl_5 = (C_6H_2(CH_3)_3NH_4PCl + 8\,HCl.$$

Tripseudocumidin N. phosphinoxyd.

Eine alkoholische Lösung des Tetrapseudocumidin N. phosphoniumchlorids kochte ich zwei Stunden mit verdünnter Natronlauge am Rückflusskühler.

Beim Zufügen von Wasser fiel das Tripseudocumidin N. phosphinoxyd weiss krystallinisch aus. Aus heissem Alkohol umkrystallisiert, schmolz diese Verbindung bei 262°.

Verbrennung:

0,159 g Substanz ergaben 0,4197 g CO_2 und 0,120 g H_2O, entsprechend einem Gehalt von 71,99 % Kohlenstoff und 8,38 % Wasserstoff.

Phosphorbestimmung:

0,2379 g Substanz ergaben 0,0513 g Magnesiumpyrophosphat, entsprechend einem Gehalt von 7,17 % P.

Berechnet für $C_6H_2(CH_3)_3NH)_3PO$:	Gefunden:
C = 72,17 %	71,99 %
H = 8,24 „	8,38 „
P = 6,90 „	7,17 „

Die Reaktion ist also nach folgender Gleichung verlaufen:

$$(C_6H_2(CH_3)_3NH)_4PCl + NaOH =$$
$$= (C_6H_2(CH_3)_3NH)_4POH + NaCl$$

$$(C_6H_2(CH_3)_3NH)_4POH = (C_6H_2(CH_3)_3NH)_3PO +$$
$$+ C_6H_2(CH_3)_3NH_2.$$

Darstellung von Tripseudocumidin N.-phosphinoxyd aus Pseudocumidin und Phosphoroxychlorid.

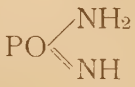
Zur Kontrolle stellte ich das Tripseudocumidin N. phosphoxyd noch auf eine andere Weise dar, indem ich drei Moleküle Pseudocumidin mit einem Molekül Phosphoroxychlorid zusammenschmolz und auf freier Flamme erhitzte, bis keine Salzsäure mehr entwich. Das Reaktionsprodukt wurde mit heissem Wasser, dann mit heissem Alkohol ausgewaschen und der Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag auch bei 262 ° C., und eine Phosphorbestimmung ergab für 0,2133 g Substanz 0,0537 g Magnesiumpyrophosphat, entsprechend einem Gehalt von 7,01 % Phosphor.

Berechnet wurde 6,9 % P.

Dipseudocumidinphosphinoxyd.

Wie ich in der Einleitung schon erwähnte, hinterblieb bei der Behandlung des Reaktionsgemisches von Phosphorpentachlorid auf Ammoniak, mit Wasser, Kalilauge, Schwefelsäure und wieder mit Wasser eine Verbindung, welcher Gerhardt die Formel PON_2H_3 gab.

Man kann diese Substanz als ein Phosphorsäureimidoamid betrachten, der also folgende Formel zukömmt

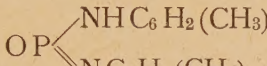


Von Michaelis[1] und dessen Schülern ist eine ganze Reihe ähnlicher aromatischer Verbindungen

[1]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 29, 716.

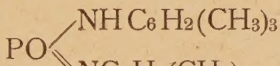
dargestellt, die als Oxyphosphazoverbindungen bebezeichnet werden. Es schien mir nicht uninteressant, aus dem Tripseudocumidin N.phosphinoxyd eine ähnliche Verbindung darzustellen, da die von Höfker[1] beschriebene Substanz, mit dem angegebenen Oxyl identisch ist.

Es gelang mir thatsächlich die Verbindung



das Oxyphosphazopseudocumolcumidid, zu erhalten.

Ich erhitzte das Tripseudocumidin N. phosphinoxyd im Vakuum: es destillierte Pseudocumidin über, und es blieb ein weisser Rückstand, welcher in Alkohol teilweise leichter, teilweise sehr schwer löslich war. Der schwer lösliche Teil schmolz bei 268°C., und, wie die Analyse ergab, bestand er aus



Verbrennung:

0,145 g Substanz ergaben 0,366 g Kohlensäure und 0,096 g Wasser, entsprechend einem Gehalt von 68,9 % C. und 7,38 % H.

0,1534 g Substanz ergaben 0,3875 g Kohlensäure, entsprechend 68,9 % C.

Berechnet:	Gefunden:	
C = 68,79 %	68,9 %	68,9 %
H = 7,32 „	7,39 „	

[1]) Berichte der deutsch. chem. Ges., 29, 726.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, für die Ratschläge, die er mir im Laufe der Arbeit bereitwilligst erteilte, herzlich zu danken.